LEGANTI

Un materiale ha proprietà leganti quando, mescolato con acqua, forma un impasto plastico che può essere facilmente formato o colato in getti e, dopo un certo tempo, solidifica mantenendo la forma e le dimensioni del getto ordinario. Il legante deve tenere conto degli altri materiali presenti all'interno della miscela. Il principale legante è il cemento. Il grosso vantaggio è di avere un materiale che consente di essere colato in maniera facile e subisce un processo di indurimento a temperatura ambiente.

La trasformazione avviene attraverso reazioni dei leganti: una con l'anidride carbonica presente in atmosfera e una con H_2O . Avrò così i leganti aerei e quelli idraulici.

Posso però definire anche caratteristiche comuni tra i tipi di leganti: essi sono costituiti da polvere finissime, ottenute per frantumazione, cottura e macinazione di rocce naturali.

Lo scopo del legante è quello di ottenere un corpo solido con una certa forma a T amb e anche, solidificando, quello di unire e legare elementi lapidei o laterizi (malte). Abbiamo quindi una duplice funzionalità. Possono essere costituiti da miscele binarie di leganti (es. cemento e calce aerea) o ternarie (cemento alluminoso, Portland e gesso).

Stato plastico (legante + H2O) → stato solido

Tempo di presa e tempo di indurimento.

Presa/setting: trasformazione dell'impasto da plastico-fluido, dotato con una certa viscosità, a un impasto non più lavorabile e quindi rigido che non ha ancora le proprietà meccaniche volute. Non può ancora essere sottoposto a carichi. È il tempo in cui le reazioni di indurimento iniziano, il materiale è un solido che non ha più la caratteristica di lavorabilità e plasticità che aveva all'inizio. È anche il tempo entro cui fare la colata per dare la forma voluta. Indurimento: avviene in serie alla presa, ho sviluppo di resistenza meccanica e rigidità. Dura di più della presa (giorni/settimane). Tempo di riferimento: 28 giorni (coincide con la stagionatura delle strutture in calcestruzzo). È il periodo entro il quale si sviluppano le resistenze meccaniche.

Classificazione tra leganti aerei e idraulici.

I leganti aerei (gesso e calce aerea) induriscono solo in aria e non possono operare con acqua. Il gesso a contatto con l'acqua tende a sciogliersi. Sviluppi indoor (non abbiamo condizioni di contatto con acqua permanente). I leganti idraulici (calce idraulica e cementi) induriscono anche in acqua, possono operare con H₂O e questo costituisce il loro grosso vantaggio. L'acqua li rafforza. Sviluppi outdoor.

GESSO

È il primo legante utilizzato, la T di cottura della roccia di partenza (120-200°C) è bassa rispetto a calci e cementi. Caratteristiche: leggerezza, resistenza al fuoco (mantiene all'interno un po' di H_2O), isolante termico e acustico (perché ha una certa porosità), facilmente lavorabile ed è solubile in acqua (0,25% a 30°C).

Il gesso legante è costituito da: CaSO₄ ½ H₂O semiidrato o emiidrato o CaSO₄ anidrite.

È prodotto a partire dalla pietra di gesso, detta anche gesso biidrato (CaSO₄*2H₂O), roccia sedimentaria contenente impurezze varie sino al 10%.

La pietra di gesso è la materia prima, occorre un processo di cottura con cui eliminare l'acqua da cui tenere l'anidrite, che ha proprietà leganti.

 $CaSO_4*2H_2O \rightarrow CaSO_4*\frac{1}{2}H_2O + \frac{3}{2}H_2O$ semiidrato

 $CaSO_4*2H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$ anidrite

La polvere ottenuta ha proprietà leganti, mescolata con acqua forma un impasto fluido-plastico che indurisce riformando il gesso biidrato.

Processo ciclico: partiamo dalla pietra di gesso, cottura a 120-150 °C, formazione di emiidrato o anidrite, impasto fluido plastico con acqua, indurimento all'aria, ottengo pietra di gesso (prodotto di partenza). Avendo avuto lavorazione cambia forma.

TRASFORMAZIONI DURANTE LA COTTURA:

T>120°C: formazione di emiidrato (primo prodotto della cottura del gesso con proprietà leganti) CaSO₄*2H₂O → CaSO₄*1/2 H₂O + 3/2 H₂O è una reazione endotermica → devo fornire calore Tempo di presa con EMIDRATO alpha= 1-2 min, con EMIDRATO beta=2-4 min

<u>T>180°C:</u> formazione di anidrite solubile (o gesso anidro \rightarrow CaSO₄ alpha) CaSO₄*1/2 H₂O \rightarrow CaSO₄ (alpha) + ½ H₂O Tempo di presa con ANIDRITE SOLUBILE=20 min

L'acqua se ne va sempre di più e ho una reazione endotermica e ottengo il CaSO₄ (alpha). Si ottiene gesso anidro. Esistono il CaSO₄ (alpha) e (beta), due forme dell'emiidrato che si differenziano per la dimensione dei cristalli e per la differenza dei tempi di presa. L'alpha è caratterizzato da una presa minore e solubilità maggiore.

L'alpha si produce in ambiente umido ed è compatto, il beta si forma quando si opera in atmosfera asciutta (es. aria o sottovuoto), ha cristalli molto piccoli e richiede molta acqua per idratarsi.

L'anidrite ha solubilità minore dell'emidrato, ma è comunque in grado di far presa con l'acqua anche se a tempi più lunghi. Si ottiene il **GESSO COTTO**.

<u>T>250°C:</u> formazione di anidrite insolubile (CaSO₄ beta)

Si forma l'anidrite beta. Non fa presa con l'acqua, non consente un impasto con proprietà leganti a meno che non ci sia un catalizzatore (solitamente ossido di calcio CaO).

T> 800°C: decomposizione dei carbonati

 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ MgCO₃ \rightarrow MgO + CO₂

Carbonato di calcio e carbonato di magnesio si decompongono e l'ossido di calcio e l'ossido di magnesio attivano la presa dell'anidrite insolubile.

T>1200°C: decomposizione dell'anidrite

 $CaSO_4$ beta \rightarrow CaO + SO₃

Il prodotto che si ottiene è detto **GESSO COTTO A MORTE**, completamente insolubile. Non può fare presa e non si può ottenere il materiale con proprietà leganti che vogliamo. T troppo elevate non consentono di ottenere un gesso con proprietà leganti (bisogna lavorare a 120-200°C)

IDRATAZIONE DEL GESSO:

L'emidrato e l'anidrite solubile, mescolati con acqua, danno luogo a un impasto che indurisce rapidamente a causa della loro maggiore solubilità rispetto alla fase stabile costituita dal gesso biidrato. L'emidrato e l'anidrite solubile passano in soluzione e questa diviene sovrassatura rispetto al biidrato che, di conseguenza, cristallizza. Il processo termina quando tutto l'emidrato e l'anidrite presenti si sono trasformati in pietra di gesso. Il prodotto finale dell'idratazione è quindi identico al composto da cui si era partiti per produrre questo legante.

Gesso COTTO: gesso costituito da gesso emidrato, anidrite o miscela dei due materiali leganti.

GESSO EMIDRATO	ANIDRITE SOLUBILE
Ottima solubilità	Minore solubilità
Minori tempi di presa	Maggiori tempi di presa
Lieve aumento di volume (0,3-1,5%)	Minore qualità

Gesso COTTO A MORTE: proprietà leganti assenti, ho possibili residui di anidrite non idratati nell'impasto, comporta maggiori costi energetici, ha presa lenta però c'è la possibilità di ottenere tipi di gesso più resistenti all'umidità

TEMPO DI PRESA:

Il tempo di presa è mediamente basso e dipende dal legante di cui è costituito il gesso; è dell'ordine di pochi minuti se con emidrato e di 15 min-1h con l'anidrite solubile. La quantità di acqua da aggiungere è fondamentale per le proprietà finali del composto. Tipicamente rapporto acqua-gesso è importante ma siamo un po' meno interessati rispetto ad esempio al calcestruzzo. In pratica >30% in peso

Principali fattori che determinano tempo di presa:

- i) Temperatura (di cottura e dell'ambiente): all'aumentare della T aumenta il tempo della presa
- ii) Rapporto di acqua/gesso: andando ad aumentare l'acqua presente nell'impasto ho un materiale più poroso, ho meno polvere, resistenza meccanica inferiore, tempo di presa aumenta

INDURIMENTO:

Durante il processo di indurimento e quindi durante la precipitazione del solfato di calcio biidrato, la stagionatura del

gesso avviene a secco, abbiamo un leggero aumento del volume (0.3-1.5%). Si formano dei cristalli di solfato di calcio aventi morfologia intrecciata, che conferisce resistenza e rigidità all'impasto indurito.

Proprietà meccaniche del gesso:

La resistenza a compressione è circa 5-10 MPa, non resistono a trazione come invece resistono i metalli. Hanno un migliore comportamento a compressione che a trazione (trazione dovuto a effetti di linea che nei materiali cementizi e ceramici non ci sono).

All'aumentare di a/g la resistenza diminuisce. Più acqua aggiungo e più l'impasto è fluido, alla fine ho però anche un materiale molto più poroso perché i cristalli sono più lontani e quindi meno intrecciati.

Ci sono tanti tipi di gesso a seconda delle caratteristiche delle materie prime: diventa importante la *finezza*, avere una particella iniziale piccola consente di avere una reazione molto più completa rispetto ad una particella grossa. Questo è dovuto al fatto che ho più superficie esposta.

Infine, all'aumentare della UR (umidità relativa) diminuisce la resistenza. più è elevato il quantitativo di acqua più le proprietà allo stato fluido sono ottimizzate, minore sarà la resistenza meccanica del prodotto finale.

Nel periodo di stagionatura le proprietà meccaniche si consolidano fino a raggiungere un valore asintotico.

Ha una buon resistenza al fuoco, l'evaporazione dell'acqua blocca la T intorno ai 120°C. È un materiale poroso quindi è leggero ed è un buon isolante termico e acustico.

Incompatibilità del gesso: Il gesso presenta una solubilità che non consente di operare a contatto con ambienti molto umidi (esterni) o con l'acqua, non può operare in atmosfere contenenti in ammoniaca, poiché il solfato di ammonio è molto solubile. Il gesso poi è leggermente acido (ph attorno a 5) quindi corrosivo nei confronti dell'acciaio. (Il calcestruzzo non ha problemi di acidità, è un materiale molto alcalino 12.5 e quindi il ferro non si corrode).

Il gesso viene usato principalmente per il confezionamento di malte per intonaci per interni, stucchi, pannellature di cartongesso (utilizzati per separazioni di ambienti interni).

La miscela con gesso + sabbia o + calce vengono usati per intonaci e finiture.

CONCETTI FONDAMENTALI: legante= polvere che miscelata con acqua da impasto plastico al quale possiamo dargli una forma, abbiamo una flessibilità rispetto alla forma e a seguito di reazioni abbiamo la trasformazione di questo impasto plastico in un corpo solido rigido. VANTAGGIO= opera a condizioni ambiente. Due fasi, presa ossia tempo durante il quale l'impasto perde la sua plasticità ma non è ancora in grado di essere sottoposto a carichi meccanici, indurimento ossia tempo in cui sviluppo proprietà meccaniche e queste raggiungono una sorta di asintoto, il materiale assume quelle proprietà definitive.

Leganti aerei e leganti idraulici, caratteristiche gesso (primo legante aereo) con applicazioni.

CALCE AEREA

Secondo legante aereo che analizzeremo, la produzione di calce aerea è limitata se confrontata con il cemento. Proprietà leganti con ossido di calcio oppure il suo idrato, questi si formano in due fasi separati. CaO è detta calce viva, prodotto del calcare, questo viene poi spento fino a un processo di idratazione fino al grassello. Ca(OH)2 invece è calce spenta

Utilizzi: malta di allettamento, come collegamento di pietre o mattoni, oppure come intonaco o rasante. Utilizzato soprattutto in ambito di consolidamento e restauro.

La malta è il legante legato con acqua e sabbia (questa contrasta il ritiro dimensionale)

MATERIA PRIMA: rocce calcaree (CaCO3 almeno 95%)

CaCO3 -> CaO + CO2, reazione avviene ad alta T e dipende dalla p parziale della CO2.

Se metto su un grafico questa p e la T, vedo che

Nel momento che la reazione avviene la p parziale è molto maggiore, devo considerare la p locale vicino alla particella che sta reagendo dunque la T a cui devo portare il calcare visto che la p è maggiore è attorno ai 1000 °C, spesso si va oltre per avere un vantaggio di tipo cinetico. Se considero dunque pco2 a p atm avrò una T relativamente più bassa (attorno agli 800°C). Ottengo dunque CaO e calce viva.

A T troppo elevate però avremmo un fenomeno di sinterizzazione delle particelle e quindi poco idratabile.

SPEGNIMENTO DELLA CALCE:

La calce viva viene mescolata con acqua, abbiamo reazione fortemente esotermica per cui con aggiunta di acqua ho una forte evaporazione e le particelle tendono a frantumarsi per effetto del forte calore. Questo spegnimento può avvenire in due modi:

- Eccesso di acqua: da questa ottengo il GRASSELLO, una pasta morbida che viene utilizzato per le malte o intonaci se combinato con sabbia. Aggiungo acqua circa doppia rispetto alla quantità di calce, forte sviluppo di calore, frantumazione particelle in alcune ore e ottengo pasta morbida costituta da pasta idrata dispersa in un liquido ossia acqua. Dispersione di cristalli di idrossido di calcio in acqua. Impasto molto fluido.
- 2 Quantità di acqua appena superiore alla stechiometrica: da questa ottengo calce idrata in polvere, ho calce con una quantità residua di umidità/acqua all'interno.
 - Problemi legati alle impurezze, se queste troppo elevate esse non prendono parte al processo di calcificazione e idratazione e quindi sono materiale non reagito.

Le calci si dividono in calci grasse (meno impurezze, più plastiche, più lavorabili) e calci magre in base alla quantità di grassello presente.

Dopo lo spegnimento abbiamo calce idrata e studiamo presa e indurimento.

Essi avvengo tramite reazione di CARBONATAZIONE: reazione che avviene tramite co2 presente in atmosfera e forma il calcare

Ca(OH)2 + CO2 ->

Il prodotto ottenuto in seguito all'indurimento è identico alla materia prima di partenza.

Calce idrata + H2O + sabbia -> Malta di calce

Sabbia definita inerte perché ha uno scopo fisico ma non rientra nei processi di idratazione, è un ingrediente che non interviene nelle reazioni chimiche ma che serve per ridurre il ritiro della malta provocato dall'evaporazione di acqua. Meno rischio di fessurazione dell'intonaco.

Consente poi una migliore reazione di carbonatazione: la pasta legante si dispone in sottili strati attorno ai granuli di sabbia e consentono una maggiore superficie esposta alla CO2.

Compromesso nella scelta del rapporto della quantità del legante che è il parametro più importante per l'irrigidimento.

Malta di calce ha una resistenza meccanica a compressione molto modesta, attorno a 1 MPa.

Essendo legante di tipo aereo non può lavorare a contatto con acqua ma può essere combinato con calce idraulica e solo ora può lavorare con acqua.

CALCE IDRAULICA

Precursore del cemento Portland. Non ha più utilizzi pratici, è un legante storico perché gli edifici fin dall'epoca romana venivano fatti con queste calci.

Si divide in tre sottogruppi la calce idraulica: 1) calce aerea + materiale pozzolanico 2) calce idraulica vera e propria che già in natura sono così 3) calce idraulici commerciali cioè già a base di cemento.

La presenza di minerali argillosi è ciò che la differenzia rispetto al cemento.

La calce idraulica vera e propria è una miscela di calcari e argille e abbiamo anche qui un processo di cottura che portano a silicati di calcio e alluminati di calcio che danno proprietà idrauliche, sono in grado di fornire reazioni di idratazioni.

La calce commerciale è costituita dal cemento Portland miscelato con dell'inerte, questo consente di avere una diluizione (cemento Portland diluito con calcare)

oppure è loppa (residuo della produzione della ghisa in alto forno che ha proprietà idrauliche) miscelata con calce aerea. Detti cementi di alti forno.

La calce idraulica storica è calce aerea spenta + pozzolana naturale + H2O

La pozzolana è una rocca vetrosa costituita da silice e allumina che hanno proprietà leganti. La pozzolana riesce a formare dei prodotti di idratazione simili a quelli del cemento Portland.

RESISTENZA A COMPRESSIONE: [MPa]

Gesso < 5-10

Malte di calce aerea < 1

Malte di calce aerea + pozzolana < 3

Malte di calce idraulica < 9

Malte di cemento 10-40

Calcestruzzo 30-100, dipende dal tipo di stagionatura, rapporto acqua/gesso ecc...

Dipendono da come li confeziono, da quali e quanti ingredienti.

CEMENTO PORTLAND

CEMENTO: materiale inorganico finemente macinato che, mescolato con acqua, forma una pasta che rapprende e indurisce a seguito di reazioni e processi di idratazione e che una volta indurita mantiene la sua resistenza e stabilità anche sott'acqua.

Cemento Portland, cemento di miscela: aggiunta di materiali con attività pozzolanica (pozzolana in sé o cemento di alto forno), cementi speciali.

APPLICAZIONI: opere in calcestruzzo e calcestruzzo armato, il cemento è il legante che assieme all'acqua e aggregati (sasso, ghiaia, ghiaietto) forma calcestruzzo. Il calcestruzzo armato invece è dato dall'unione di barre di acciaio inossidabile annegate all'interno del calcestruzzo.

Usato anche per malte e per finiture.

Materie prime: calcare e argilla, presenti sia in miscele naturali cioè rocce che hanno composizione che contengono entrambi i componenti o alternativamente una miscela pesata di calcare e argilla. Per regolare la composizione, eventuale aggiunta di silice, bauxite o ossidi di ferro.

AGGIUNTE: Si aggiunge anche il gesso MA dopo la cottura delle materie prime, serve per rallentare l'idratazione. Senza gesso avremmo un materiale che farebbe presa in tempi molto rapidi e quindi avremmo un materiale difficile da regolare. Possiamo aggiungere anche materiali con proprietà pozzolaniche o filler.

CICLO DI PRODUZIONE: da 1,5 t di materie prime ho 1 t di cemento

- 1) Miscelazione e macinazione delle materie prime, macinate perché ho bisogno di materie prime frantumate affinche la cottura sia uniforme
- 2) Cottura fino a 1450°C, ho qui una fase liquida
- 3) Raffreddamento rapido, serve per ottenere fasi metastabili a temperatura ambiente. Ottengo il CLINKER
- 4) Aggiunta di gesso
- 5) Macinazione finale con la finezza desiderata e ottengo il cemento

Il cemento, dunque, è ottenuto dal prodotto delle materie prime, il clinker, con aggiunta di gesso.

Estrazione delle materie prime e miscelazione:

Macinazione che avviene tipicamente nei mulini fino ad ottenere una polvere di dimensione di 90 microm. Cottura: La miscela frantumata è caricata in un forno rotante e viene fatta avanzare longitudinalmente, nel suo avanzamento incontra T sempre più alte fino a raggiungere la T di picco, intorno al 1450°C (la T del bruciatore). Aumento di T comporta ad avere trasformazioni all'interno del forno durante il passaggio.

A 100°C ho perdita dell'acqua presente nelle materie prime, a 500°C ho la perdita dell'acqua di cristallizzazione legata dall'argilla, a 600 °C il calcare inizia a dissociarsi in calce e CO2, a 900-1200°C ho formazione del silicato bicalcico (C2S), >125°C formazione del silicato tricalcico (C3S) con reazione completa a 1450°C.

A 1250-1300°C ho una formazione di una fase liquida da ossidi fondenti che facilitano il processo di omogeneizzazione che tiene insieme gli altri silicati. La fase liquida deve essere circa al 25%.

NOTAZIONE:

C=CaO (calcico), S=SiO2 (silicato), A=Al2O3 (alluminato), H=H2O, F= ossidi ferro

24/02/2020

RIASSUNTO: cemento Portland per arrivare a definire proprietà calcestruzzo. Definizione, cemento è un legante idraulico, consente la realizzazione di materiali che possono lavorare a contatto con acqua. Calcare e argilla sono materie prime di partenza e tra le aggiunte, oltre a quelle che consentono di ottenere cementi di miscela abbiamo anche il gesso, che viene aggiunto DOPO la cottura delle materie prime. Miscelazione, macinazione, raffreddamento klinker, aggiunta gesso.

Trasformazioni più interessanti quelle da 600 gradi in su, A t superiore si formano i fondenti ossia fase liquida che funge da legante, avvolge particelle solide e facilita processo di fusione all'interno del forno. 25% fase liquida, non troppo perché altrimenti darebbe problemi all'interno. Alla fine, ci troviamo silicati e alluminati.

Raffreddamento veloce perché dobbiamo mantenere una struttura metastabile a temperatura ambiente, vogliamo mantenere le proprietà degli ossidi che si sono formati durante il processo di cottura. A T amb non ho energia necessaria per far andare avanti la reazione.

CLINKER, prodotto di cottura delle materie prime. Sono delle sfere di dimensione variabile che **hanno una composizione di 75-85% di silicati e il restante 20-25% di alluminati** che costituivano la fase fondente durante il processo di cottura + una serie di ossidi contenuti nelle materie prime di partenza.

C3S alite, C2S belite, C3A celite, C4AF fase ferrica. Alite e belite sono particelle scure e chiare, celite le particelle disperse della matrice mentre fase ferrica matrice stessa.

Il cemento portland è costituito da circa 17-25% SiO2, 8% Allumina, 60-67% ossido di calcio.

Clinker + gesso (circa 5%, CaSO4*2H2O)

60-67% CaO

17-25% SiO2

3-8% AI2O3

1-5% Fe2O3

Il gesso viene aggiunto come regolatore di presa negli impasti per il calcestruzzo, questo perché quando ci sarà la reazione di idratazione tra i costituenti del cemento ho gli alluminati che hanno una reazione davvero molto rapida, ho un forte sviluppo di calore e tempo di presa troppo breve, che va a impedire il periodo di colata piuttosto che di costipazione dell'impasto. Il gesso mette un freno all'idratazione degli alluminati. I moduli ci dicono la composizione e le fasce entro cui devono essere compresi i vari ossidi all'interno del clinker e del cemento e ci dicono in modo da avere buoni rapporti tra fasi fondenti e fase solide. (resto dei moduli non imp)

La FINEZZA del cemento è molto importante, essa determina il processo di idratazione del cemento. Tutte le reazioni che avvengono sono SUPERFICIALI quindi più sono piccole le particelle e più ho superficie esposta. Se sono troppo grandi avrò cemento non reagito e dunque perdo materiale.

La finezza determina dunque la reattività del cemento: le particelle con dimensioni >75 microm non si idratano mai completamente. Essa influenza anche la lavorabilità, la quantità di gesso richiesta, la velocità di sviluppo di calore (reaz di idratazioni quindi reaz esotermica, se ho particelle molto fini ho sviluppo di calore all'inizio), il costo del cemento (più è fine e più costa). Vogliamo che il cemento sia reattivo ma allo stesso tempo avere una particella estremamente fine (e dunque molto reattiva) può creare uno sviluppo di calore enorme e questo può dare problemi.

Distribuzione granulometrica: mi dice il cemento trattenuto da un setaccio(?), tanto più la curva sarà verticale quanto più le particelle saranno uguali tra di loro; tanto più è dispersa se dimensione particelle diverse.

Cemento a rapido indurimento ha una quantità di passante maggiore rispetto il cemento portland normale a pari dimensioni delle particelle. Nel cemento a rapido indurimento abbiamo una dimensione più piccola, area sup più grande, maggiore reazione e curve diverse.

Sigma blaine= area totale della superficie esterna delle particelle riferita all'unità di massa.

Sigma=Superficie/massa=6/(rho*L) [se particelle a formula cubica]

Più è piccolo L (quindi più particelle è fine), più sigma aumenta.

Dim tipica del cemento portland tra 1 micro 100 microm.

Da 1 a 4 ho curve con dimensioni più grossi (da 1 mm in su), da 6-7-8 si riferiscono a polveri, noi ci concentreremo sulla 8 ossia sulla microsilice.

Area tipica di un Cemento Portland=250-550 m^2/kg a seconda che la frazione fine sia più o meno abbondante.

IDRATAZIONE DEL CEMENTO PORTLAND

Acqua + cemento → Pasta cementizia

La reaz di idratazione non è istantanea, ha bisogno di un tempo affinché si ottenga un prodotto solido e che poi sviluppi le proprietà meccaniche.

All'inizio abbiamo un impasto plastico, grazie all'acqua libera, è colabile e ha una fluidità e lavorabilità più o meno grande. Possiamo gettarlo nei contenitori dette casseforme per dare alla miscela una forma. Nel tempo abbiamo reaz tra acqua e al cemento, queste portano alla presa e alla formazione di strutture che fanno perdere la plasticità dell'impasto, non posso più dare una forma all'impasto. A fine del tempo della fresa (max qualche ora), inizia a sviluppare proprietà meccaniche grazie all'avanzamento delle reaz di idratazioni.

Durante il periodo di indurimento andiamo a mantenere il getto sempre bagnato, nel momento in cui non ho più acqua il processo di indurimento si ferma.

Devo garantire nei 28 giorni delle cond di temperatura e umidità affinché le reazioni possano procedere per sviluppare proprietà meccaniche.

A fine cottura abbiamo detto che abbiamo clinker + gesso, metto questi a contatto con acqua.

Reazioni di cinetica differenti dei costituenti, per alluminati molto veloci mentre per l'alite è veloce ma è più lenta la belite invece.

Otteniamo come prodotti di idratazione: gel C-S-H (H sta per acqua), idrossido di calcio chiamato anche Portlandite e alluminati di calcio idrati.

Alluminati reaz veloce, reagendo subito con acqua sono importanti nel definire il tempo di presa (non tanto nel tempo di indurimento che invece ha tempi più lunghi).

Danno uno scarso contributo alla resistenza meccanica. Esatto contrario dei silicati, essi reagiscono in modo più lento e danno un contributo più graduali nel tempo conferendo alla fine proprietà meccaniche. La proprietà meccanica è infatti influenzata molto dal gel CSH.

Alluminato tricalcico reagisce per primo, per ultimo abbiamo silicato bicalcico.

Il contributo alla resistenza meccanica sarà più elevato all'inizio nel caso degli alluminati e molto scarso alla fine e invece tenderà ad aumentare per il C2S e C3S, contributo maggiore nell'indurimento rispetto alla presa. Tutte reazione esotermica, si sviluppa calore.

Se io non andassi a rallentare reaz degli alluminati l'impasto perderebbe la sua lavorabilità, per questo vado ad aggiungere il gesso al clinker. La sua aggiunta rallenta l'idratazione degli alluminati. La % di gesso da mettere dipende dalla quantità di alluminati che vi sono all'interno.

In assenza di gesso, formo subito cristallini idrati che tra di loro si iniziano ad impacchettare e quindi l'impasto perde la sua plasticità. Viceversa, se vado ad aggiungere i solfati (gesso è solfato di calcio), la reazione porta all'ettringite (trisolfato). L'ettringite ricopre rapidamente i grani di cemento che stanno reagendo, per cui ne rallenta l'idratazione. L'ettringite è una trasf che abbiamo durante il processo di presa che va a ricoprire l'alluminato.

Le casistiche si differenziano in base al contenuto alto o basso degli alluminati e della quantità di gesso. Primi due casi analoghi, rapporti uguali, quindi tempo di presa dura 1-4 ore, abbiamo processo di presa come vogliamo noi.

Se abbiamo un elevato quantità di alluminati ma bassa di solfati, abbiamo presa rapida, solfati non sufficienti da ricoprire gli alluminati. Ettringite non riesce a ostacolare in maniera completa e processo di presa avviene in tempi troppo brevi (10-45 min). Caso 3

Caso 4 è reazione istantanea, mancano solfati e nel caso 5 abbiamo un caso di falsa presa, alta quantità di solfati (sono in eccesso), molto più alta di quella degli alluminati, si formano cristalli di gesso che tengono uniti le particelle ma non sono prodotti idrati, che andando a mescolare si spezzano.

Caso 4 e 5 non si verificano mai.

IDRATAZIONE DEI SILICATI, formano gel CSH (responsabile della resistenza meccanica finale) e portlandite. Ha una composizione media $C_3S_2H_3$, lamelle impacchettate tra di loro, tra queste lamelle delle porosità rimangono,

questa porosità non va a impattare sulla resistenza meccanica e sulla durabilità in quanto porosità molto piccole, dimensioni del nanometro. (Sono i macro-pori che influenzano la res meccanica e l'avanzamento delle specie aggressive)

Costituisce l'80% del volume e il 50% della massa. Se analizziamo le idratazioni singole dei silicati noto che il silicato tricalcico reagisce più velocemente però forma meno gel C-S-H e più portlandite, mentre il C_2S è più lento ma forma più gel.

La portlandite conferisce un pH alcalino (>12.5) all'acqua che rimane nei pori della struttura, fondamentale nel processo di durabilità del processo. Il fatto che sia alcalino da una protezione in più rispetto alla corrosione.

01/03/2020

Riassunto: soffermati su idratazione del cemento Portland, ho processo di cottura + aggiunta di gesso, focalizzati sui prodotti di idratazione, i silicati hanno uno scarso contributo alla resistenza meccanica perché cinetica inferiore, cinque casi di idratazione, idratazione dei silicati, gel CSH responsabile della resistenza meccanica, lamelle piccole sviluppano forze di van der Walls molto elevati tra di loro. Il C₃S reagisce più velocemente ma forma meno gel, Il gel CSH è un materiale poroso.

Rapporto acqua-cemento: più acqua ho e più particelle ho disperse nell'acqua e quindi quando queste si idratano avrò porosità maggiore. Si forma una pellicola di ettringite con cui rallento fase d'idratazione, do la forma, nel frattempo l'ettringite diventa permeabile e quindi iniziano le reazioni di idratazione. La velocità di reazione non è costante, diminuisce nel tempo. Mano a mano che si forma l'idrato abbiamo uno scudo alla successiva acqua che deve andare a penetrare il cemento che è all'interno dello scudo, è possibile che rimanga del cemento NON idrato. Se particella troppo grossa l'acqua non riesce a idratare tutto. Il cemento non idratato non va a contribuire sulla resistenza meccanica, perdiamo materiale e quindi la finezza deve essere bilanciata (né troppo grande né troppo piccola perché altrimenti particelle troppo reattive, sviluppo di calore troppo elevato).

Rapporto acqua-cemento: il cemento reagisce, più le particelle erano vicine all'inizio e più la forza delle particelle cresce. All'aumentare del rapporto a/c la porosità cresce e ho meno proprietà di resistenze meccaniche. Se l'acqua se ne va per climi caldi l'idratazione si blocca. Bisogna mantenere la presenza di acqua: innaffiando il getto oppure utilizzando teli di plastica che consentono al di sotto un'elevata umidità relativa evitando processi di evaporazione.

Con la presa abbiamo indurimento del materiale ma non ha ancora sviluppato le proprietà meccaniche, non può dunque subire carichi. La porosità diminuisce.

Esistono degli standard che consentono di determinare delle proprietà utilizzando apparecchiatura standardizzata. La presa viene determinata in base alla profondità di una penetrazione di un ago.

A 28 giorni ottengo una resistenza meccanica dovuto principalmente alla presenza del C_3S , il C_2S ha invece una cinetica più lenta, nel momento in cui interviene, dopo i 28 giorni, dà un contributo alla resistenza paragonabile a quella del C_3S .

Dopo 3-7 giorni abbiamo il 30-60% della resistenza meccanica, dopo i 28 giorni abbiamo la resistenza di riferimento ma dopo questi 28 giorni la resistenza può aumentare anche del 20%.

All'aumentare della T diminuisce il tempo di presa.

Calore di idratazione del cemento è la media pesata dei calori di idratazione dei singoli componenti.

Quello massimo è il C_3A , non vogliamo avere uno sviluppo di calore eccessivo e dunque dobbiamo rallentarlo con l'ettringite, molto più bassi sono i calori degli altri costituenti. Quello minimo è del C_2S , che tende a sviluppare anche in modo lentamente.

Quando abbiamo getti di grosso spessore abbiamo che il calore deve essere smaltito, bassa conducibilità termica. Il rischio è l'insorgere di gradienti termici tra parti interne e esterne, questo fa sì che nascano fenomeni di fessurazione (quando una parte tende a dilatarsi e un'altra un po' di meno, abbiamo sforzi di trazione, quella che si dilata di meno è costretta a dilatarsi, basta l'insorgere di piccoli sforzi di trazione per far sì che ci sia la fessurazione).

Valle in corrispondenza della quale ettringite si forma e quindi blocca/rallenta le idratazioni, poi l'ettringite diventa permeabile e curva si rialza.

Ettringite duplice funzionalità: tecnologica per il tempo di presa e meno sviluppo di calore.

PASTA DI CEMENTO IDRATATA

Fattore chiave è la POROSITÀ', abbiamo tre tipologie di pori:

- 1) Quelli presenti nel gel C-S-H, sono molto piccoli, circa il 30% del volume del gel, sono così piccoli che non influenzano proprietà meccaniche e durabilità (durabilità → penetrazione di agenti aggressivi, come cloruri o sali antigelo o CO₂). Pori troppo piccoli affinché fenomeni diffusivi diventino importanti. Ordine di qualche nanometro
- 2) Pori capillari, risultato naturale della reazione di idratazione del cemento, si dividono in macro-pori e micro-pori. Volume residuo non più occupato dal prodotto d'idratazione a vallo della stagionatura. Ordine dei 50-100 nanometri.
- 3) Vuoti dovuti a cattivo costipamento o inglobamento d'aria. Ordine del mm, sono macro-porosità

Nei climi freddi è possibile introdurre additivi areanti all'impasto del calcestruzzo, hanno lo scopo di formare una dispersione uniforme di bollicine d'aria, di vuoti, che servono per aumentare la resistenza al gelo/disgelo. L'acqua racchiusa nei pori può diventare ghiaccio, il ghiaccio può provocare sforzo di trazione all'interno con rischio di fessurazione, in presenza di una distribuzione omogenea di vuoti l'acqua tenderà a muoversi all'interno dei pori, che essendo così distribuiti sono anche collegati, la resistenza meccanica diminuirà.

Pori capillari: macro-pori (>50 nm), micro-pori (<50 nm). All' aumentare acqua-cemento aumenta il Volume dei pori capillari e la loro dimensione; all'aumentare della stagionatura, la porosità diminuisce. Il poro capillare è quello che rimane a vallo dell'idratazione del gel C-S-H.

Porosità: volume di spazio non occupato dai prodotti solidi dell'idratazione.

Permeabilità: penetrazione di un agente aggressivo attraverso i pori. La permeabilità dipende dalla porosità ma anche dall'interconnessione tra i pori.

CALCOLO DELLA POROSITÀ CAPILLARE:

Ragioniamo a V=cost, reagenti: acqua e cemento, vengono miscelati secondo un opportuno rapporto di massa, le reazioni di idratazione procedono e a struttura indurita troviamo: prodotti di idratazione (+ risultato della reazione di idratazione?), pori capillari e cemento non reagito (o perché non si ancora idratato o perché non si idraterà mai). Possiamo distinguere l'acqua nei pori capillari dai pori capillari vuoti, pieni di aria.

Volume totale= volume acqua + volume cemento

Dopo idratazione: Vol Tot= Volume pori capillari (Vpc), costituito da Vvc (vuoti)+ Vac (acqua nei pori), + Volume prodotti d'idratazione Vpi + Volume cemento non reagito Vcnr. Quindi Vpc= Vtot – (Vpi+ Vcnr).

Vpi= Vc (volume cemento)*h*2.06

2.06 è il fattore volume nel processo d'idratazione (il volume del prodotto d'idratazione è circa il doppio del volume di partenza), h = grado di idratazione (compreso tra 0 e 1): indica la frazione, o la percentuale, di cemento idratato. Quindi Vc*h è la frazione di volume cemento idratato.

Vcnr=Vc*(1-h), (1-h) è il complementare del grado d'idratazione.

Fattore determinante è il rapporto a/c IN MASSA: a/c=Ma/Mc

FORMULA DI POWERS: Vpc= a/c – 0,336*h [L/kg_{cem}] %PC= Vpc/Vtot frazione occupata dai pori capillari

R= resistenza a compressione della pasta, risulta proporzionale alla frazione di pieno X

 $R=kX^3=k^*(1-%PC)^3=k^*(1-Vpc/(Vs+Vpc))^3$

k per il cemento vale 250 MPa

All'aumentare della porosità aumenta la permeabilità e diminuisce la resistenza

Cemento ben idratato e rapporto a/c opportuno per poter ottenere al meglio le proprietà delle resistenze meccaniche.

Per ridurre la permeabilità si può intervenire su: a/c e tempo di stagionatura (che determina h)

L'acqua nei pori è alcalino, pH 13 riusciamo a garantire protezione ai ferri, acciai ecc che andremo ad introdurre nel calcestruzzo. L'acqua può essere libera o legata da forze superficiali per pori più piccoli (prevalgono forze fisiche tali per cui per avere il processo di evaporazione bisogna scendere a umidità più basse).

CEMENTI DI MISCELA:

Si ottengono per macinazione del clinker di cemento Portland con materiale pozzolanico e/o loppa d'altoforno granulata. Si riduce il consumo di cemento perché i pozzolani sono spesso dei sottoprodotti di altre reazioni, li introduco all'interno dell'industria del cemento. Otteniamo cementi con frazioni di vuoto più bassi rispetto al classico cemento Portland, abbiamo benefici riguardo alla durabilità.

Aggiuunta pozzolanica: tipicamente <35%, loppa d'altoforno: anche all'80%.

AGGIUNTE POZZOLANICHE:

Materiali con struttura silicea (elevata presenza di SiO₂) amorfa e porosa, ha una grande area superficiale ma non ha proprietà leganti, non possiamo utilizzare solo lei, però possiamo miscelarla al cemento Portland (lei ci consente di ottenere la calce Ca(OH)₂ che poi reagisce con la pozzolana per dare il CSH). La pozzolana consente di avere prodotti d'idratazione simili a quelli del cemento ma ha bisogno della calce. La calce per reagire con la pozzolana è fornita dall'idratazione del cemento Portland. Il prodotto finale contiene meno calce e un maggiore contenuto di silicati, ha un pH leggermente più basso del Portland. Non ha proprietà idrauliche se non con l'aggiunta di calce (la pozzolana).

I materiali pozzolanici sono: 1)pozzolana naturale, rocca sedimentaria di origine vulcanica, materiali naturali 2) Ceneri volanti, sono un sottoprodotto delle centrali termoelettriche a carbone, le polveri che risultano dal processo di

combustione sono sottoposti a una raffreddamento brusco e sono molto fini (area sup 300-600 m²/kg)

3) Fumo di silice (micro-silice), è un sottoprodotto dell'industria di produzione al forno elettrico del silicio o delle leghe ferro-silicio, area sup 13000- 30000 m²/kg, sono particelle estremamente sottili, hanno una funzione di riempimento, vanno a mettersi in tutti quei pori dove il cemento non potrebbe andare perché troppo grosso (effetto filler).

LOPPA D'ALTOFORNO: è ottenuta dal raffreddamento brusco della scoria della ghisa (lega ferro-carbonio con alto contenuto di C), è composta da ossidi simili a quelli presenti nel clinker. La loppa ha proprietà idrauliche latenti, tende ad attivarsi in presenza di calce, gesso e alcali.

Con la loppa ho un ritardo iniziale nello sviluppo delle resistenze meccaniche però dopo compensano.

02/03/2021

Sostenibilità importante se abbinata a buone prestazioni → questi cementi sono ottimi I cementi sono un po' pigri, hanno bisogno di attivatori per sviluppare le proprietà meccaniche. Riduzione frazione di vuoto (o porosità capillare). Affinazione della struttura idratata, riduzione della penetrazione (miglioramento di durabilità e resistenza) e sono cementi che sviluppano un'alcalinità leggermente più bassa (compatibilità con armature cioè C rimane, la riduzione del pH non compromette la passivazione delle armature ma comunque rispetto al Portland ho pH più basso).

Cemento pozzolanico (<35%) ha minore resistenza all'attacco solfatico (meccanismo di degrado del calcestruzzo in cui ho reazione tra i solfati presenti nell'ambiente e la calce, ho prodotti espansivi all'interno del calcestruzzo e maggiore possibilità di fessurazione), migliore in presenza di cloruri, attenzione alla stagionatura perché sviluppa lentamente le resistenze meccaniche. Resiste anche all'attacco degli aggregati, minore contenuto alcalino e quindi reazione meno rigorosa.

Cementi che possiamo trovare sul mercato in base alle normative: UNI EN 197-1, prevede 5 tipi di cemento, definisce e specifica 27 distinti prodotti di cementi comuni e introduce 6 classi di resistenza.

5 tipi di cemento:

- 1) Cemento Portland con una percentuale di clinker pari ad almeno il 95% (+ 5% del gesso)
- 2) Cemento Portland con clinker di almeno il 65% + aggiunte: loppa d'altoforno (S), fumi di silice (D), pozzolana (P, ceneri volanti, scisto calcinato, calcare e composito. Ci sono dunque 7 sottotipi all'interno del cemento di tipo 2. A e B sono sottotipi che si differenziano in base alla percentuale dell'aggiunta.
- 3) Cemento d'altoforno con elevata percentuale di loppa d'altoforno, sono previsti 3 sottotipi
- 4) Cemento pozzolanico con materiale pozzolanico (P e Q) dall'11 al 55%)
- 5) Cemento composito ottenuto con clinker 20-64%, loppa d'altoforno 18-50% e materiale pozzolanico (18-50%)

Distinguiamo cementi Portland con aggiunte (categoria 2), quando parliiamo di categoria 3,4 e 5 abbiamo proprio

cementi di miscela in cui le aggiunte hanno un tenore molto elevato all'interno del cemento.

DESIGNAZIONE DEI CEMENTI: CEM + tipo + classe di resistenza

Classe: valori di resistenza minima che devono avere i cementi ottenuti con un rapporto a/c=0.5 e sabbia/c=3 (→ sono delle malte di cemento essenzialmente, dopo indurimento si fa prova di resistenza a meccanica e così capiamo in che categoria ricade il nostro cemento)

Consideriamo resistenza a compressione, iniziale 2-7 giorni e resistenza cioè a 28 giorni, e poi viene considerata anche il tempo di inizio presa e espansione: 32,5 – 32,5 R – 42,5 - 42,5 R – 52,55 - 52,5 R

R sta per rapido indurimento, cemento che già a due giorni consente di avere una maggiore resistenza iniziale.

Esempi: CEM 1 42,5 R è il cemento Portland tradizionale (con clinker almeno di 95%) con classe di resistenza 42,5 a rapido sviluppo di resistenza (R).

CEM IV/A 42,5 è il cemento pozzolanico con materiale pozzolanico dall'11 al 35% con classe di resistenza 42,5. Non dobbiamo MAI considerare solo la resistenza a 28 giorni, dobbiamo considerare anche quella di 2 giorni.

Il cemento più diffuso è il cemento Portland con aggiunte (tipo 2) e dopodiché c'è il cemento di tipo 1. Tra quelli di tipo due il più diffuso è quello con il calcare (sostanzialmente cemento Portland in cui le aggiunte non vanno a stravolgere il suo funzionamento, cosa che invece ho quando aggiungo gli altri materiali).

La ricerca e l'industria si è mossa sui materiali leganti alternativi, problema dell'impatto ambientale che il cemento è, si sente parlare molto di geo-polimeri (reazioni di idratazioni differenti) che però sono ancora in fase di sviluppo.

Attualmente la ricerca è soprattutto mirata all'individuazione di leganti alternativi a quelli che sono i cementi Portland.

Quelli di miscela sono molto utili ma non risolvono il problema dell'impatto ambientale. Devo garantire anche l'alcalinità che ne se consente l'utilizzo di massa e garantire anche le resistenza meccanica.

Per ridurre permeabilità e quindi rafforzare scudo difensivo posso usare rivestimenti al calcestruzzo (spesso delle malte come il mapelastico, malta addizionata con polimeri, per avere poca permeabilità o usando inibitori di corrosione (vanno a ridurre effetto di corrosione), spesso questi metodi non sono efficaci.

COSTITUENTI DEL CALCESTRUZZO

Calcestruzzo è fatto da cemento + acqua + aggregati (+ eventualmente additivi). Cemento e acqua formano la pasta cementizia; pasta cementizia + aggregati (sabbia, ghiaia ecc) fanno il calcestruzzo.

Gli aggregati vengono chiamati talvolta inerti, hanno una funzione riempitiva, non interagiscono e non intervengono all'interno delle reazioni di idratazioni.

Il calcestruzzo ha una buona resistenza meccanica, resistente all'acqua, può essere rinforzato con barre d'acciaio che migliorano la resistenza a trazione, è facile da produrre e da mettere in opera (anche in forme complesse), ha un basso costo e parte da materie prime facilmente reperibili. È un materiale che consente di ottenere un mix di proprietà e avendo una buona compatibilità con l'acciaio riesce ad essere un materiale molto utilizzato.

Senza contare la posa d'opera il calcestruzzo ordinario ha un costo di 100-150 euro/m³.

Ci interessano le proprietà allo stato fresco che sono la lavorabilità, la facilità di essere trasportato, messo in opera e proprietà allo stato indurito come resistenza meccanica, deformabilità e durabilità.

Materiale composito costituto da acqua, cemento, additivi, aggregati (sabbia, fini e grossolani).

AGGREGATI: sostanze naturali e/o artificiali e/o di riciclo, occupano una grande quantità del calcestruzzo (60-85% volume → diminuisce la pasta cementizia, diminuisce il costo di idratazione e il calore d'idratazione). Gli aggregati diventano fondamentali sulla stabilità dimensionale (come sabbia che contrasta il ritiro delle malte), riducono fenomeni di ritiro e fessurazioni, e sulle proprietà del calcestruzzo fresco (dipende dalla distribuzione granulometrica) e indurimento.

Gli aggregati possono essere fini, come la sabbia, passano per almeno il 95% a un vaglio con maglio 4 mm e grossi che invece non passano.

<u>Forma</u>: influenza la lavorabilità poiché la forma arrotondata permette di avere una certa lavorabilità impiegando meno acqua (a pari volume richiede meno acqua rispetto a un aggregato frantumato perché ho meno superficie esposta), influenza anche il riempimento di volume: è massimo con aggregati tendenti alla sfera.

Se consideriamo gli aggregati frantumati è vero che richiedono più acqua però di contro, avendo tanta superficie,

abbiamo più punti di ancoraggio con la pasta cementizia e dunque miglior adesione. Gli elementi piatti ostacolano le fuoriuscite di bolle d'aria e bloccano l'acqua di bleeding. <u>Superficie</u>: Tessitura, più è rugosa e più migliora zona di transizione (zona interfacciale tra aggregato e pasta cementizia), acqua (?)

CARATTERISTICHE MECCANICHE:

La resistenza a compressione dipende dalla zona di transizione, l'aggregato di per sé ha maggiore resistenza di quella della pasta di cemento e della zona di transizione.

<u>Umidità</u>: contenuto % di acqua rispetto alla massa secca dell'aggregato, è importante che l'aggregato abbia caratteristiche di umidità note nel momento del suo utilizzo.

L'aggregato può essere: asciutto o insaturo, non ha acqua al suo interno oppure c'è un po' di acqua ma alcuni dei pori dell'aggregato sono vuoti, bagnato, pieno di acqua e anche superficie bagnata, è come se fosse sovrasaturo di acqua e infine saturo a superficie asciutta (ssa), riempe le proprie porosità e diventa saturo ma non lo diventa in modo eccessivo da avere la superficie bagnata.

Nel momento in cui aggregato viene introdotto nella pasta cementizia l'aggregato tenderà alle condizioni ssa, a prescindere dalle sue condizioni iniziali.

L'umidità del calcestruzzo è importante perché mi va a cambiare la percentuale di acqua effettivamente libera all'interno della miscela (dipendente dunque dalla natura dell'aggregato che può o prendere acqua o cederla). L'acqua libera è quella che rimane dopo che l'aggregato si porta a condizione ssa.

<u>Assorbimento:</u> inteso come umidità dell'aggregato in ssa, è importante da conoscere per il dosaggio di acqua in miscela (se so che aggregato prende acqua, ne avrò meno disponibile).

<u>Densità:</u> rapporto tra massa e volume dell'aggregato. Distinguiamo tra densità assoluta è la massa per unità di volume di ogni particella in assenza di pori e densità apparente, massa per unità di volume di ogni particella, pori compresi. Avremo aggregati leggeri, normali e pesanti.

Abbiamo anche la densità in mucchio ossia massa contenuta in un volume unitario di materiale allo stato di impiego (volume particelle + volume dei vuoti tra le particelle).

Aggregati naturali:

- -Rocce ignee o eruttive, derivate dal raffreddamento del magma, hanno struttura spesso vetrosa
- -Sedimentarie, si formano in seguito all'accumulo di stratificazioni spesso su fondali marini (calcare, dolomiti)
- -Metamorfiche che subiscono poi trasformazioni

Per il confezionamento del calcestruzzo usiamo rocce ignee o metamorfiche. Usiamo aggregati leggenti, per ottenere calcestruzzi speciali che consentono di minimizzare o massimizzare alcuni parametri (come calcestruzzi leggeri).